

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84108688.9

⑤ Int. Cl.⁴: **C 01 B 17/90**

⑱ Anmeldetag: 23.07.84

③① Priorität: 02.08.83 DE 3327770

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.85 Patentblatt 85/7

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Lallach, Günter, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 23
D-4150 Krefeld(DE)

⑦③ Erfinder: **Gerken, Rudolf, Dr.**
Rather Strasse 79
D-4150 Krefeld(DE)

⑦④ Erfinder: **Müller, Wolfgang-Dieter, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 19
D-4150 Krefeld(DE)

⑦⑤ Erfinder: **Brändle, Karl, Dr.**
Waldstrasse 15
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

⑥⑤ **Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren.**

⑥⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der mit CaO , Ca(OH)_2 und/oder CaCO_3 umgesetzten Metallsulfate.

01. Aug. 1983

Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der mit CaO , Ca(OH)_2 und/oder CaCO_3 umgesetzten Metallsulfate.

10 Metallsulfathaltige Schwefelsäuren, auch Dünnsäuren genannt, fallen unter anderem bei der TiO_2 -Produktion und in Beizereien an.

15 Es ist bekannt, Dünnsäuren durch Umsetzung mit Kalk zu entsorgen. Dabei setzen sich der gefällte Gips und die Metallcarbonate oder -hydroxide nur langsam ab, weshalb zur Durchführung dieses Verfahren große Klärbecken erforderlich sind. Das weitgehend feststofffreie Abwasser enthält immer noch eine Sulfatfracht

von etwa 1000 mg SO_4^{2-} /l. Bei der Umsetzung der gesamten Schwefelsäure und Metallsulfate aus einer TiO_2 -Produktion fallen nach diesem Verfahren sehr große Gipsmengen an, für die im allgemeinen keine Verwendungsmöglichkeiten bestehen und deren Deponie problematisch ist. Die Ver-
5 wendung wird außerdem durch den Wassergehalt dieser Feststoffe erschwert.

Daß auch die Deponie dieser Feststoffe wegen der enormen Mengen zum Problem wird, ist daraus ersichtlich, daß bei
10 einer TiO_2 -Produktion von 50.000 t/a aus Ilmenit etwa 200.000 t/a Gips und etwa 30.000 t/a Metallcarbonate und -hydroxide anfallen. Der CaCO_3 -Verbrauch liegt bei 120.000 t/a.

Es ist weiterhin bekannt, aus Dünnsäuren das Eisen-
15 sulfat als $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Grünsalz) abzutrennen. Nach der Grünsalztrennung werden die Dünnsäuren auf 50 bis 70 % H_2SO_4 eingedampft. Das dabei ausgeschiedene $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird abgetrennt und in den frischen Dünnsäuren gelöst, um als Grünsalz abgetrennt zu werden.
20 Die Probleme des Verfahrens liegen darin, daß für die Abtrennung und schadlose Entsorgung der anderen in Dünnsäuren enthaltenen Metallsulfate keine Lösung vorgeschlagen wird und daß für die anfallenden Mengen Grünsalz, im obigen Beispiel ca. 95.000 t/a, im all-
25 gemeinen keine ausreichenden Verwendungsmöglichkeiten bestehen. Die Deponie von Grünsalz ist aber ökologisch bedenklicher als die von Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen entsprechend obengenannter Verfahren.

Bei der Berechnung der anfallenden Nebenprodukte in obigen Beispielen wurde jeweils davon ausgegangen, daß in der zur Hydrolyse gelangenden Lösung das Gewichtsverhältnis $\text{FeSO}_4 : \text{TiO}_2 = 1$ ist. Je nach TiO_2 -Rohstoff müssen aus der Aufschlußlösung bereits bis zu 60.000 t/a Grünsalz vor der Hydrolyse abgetrennt werden, um das oben geforderte Verhältnis zu gewährleisten.

Das ökologisch günstigste Verfahren gemäß der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung P besteht darin, Dünnsäure unter Ausnutzung von minderwertiger Prozeßwärme so weit einzudampfen, daß Grünsalz abgetrennt werden kann. Danach wird die verbleibende Dünnsäure auf 62 bis 70 % H_2SO_4 (salzfrei) eingedampft. Nach geeigneter Kristallisation und Abtrennung der enthaltenen Sulfate wird die Säure in den Prozeß zurückgeführt, und die Sulfate nebst anhaftender Säure werden thermisch gespalten. Die dabei anfallenden Metalloxide können in der Zementindustrie eingesetzt oder deponiert werden. Der Nachteil des Verfahrens besteht lediglich darin, daß die thermische Spaltung, die Reinigung der Spaltgase und die Umsetzung des SO_2 zu Schwefelsäure eine sehr aufwendige und kapitalintensive Anlage erfordern, deren Errichtung das Dünnsäure produzierende Verfahren ökonomisch stark belastet.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches in einfacher Weise durchführbar ist und die obengenannten Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die anfallenden Metallsulfate und andere abfiltrierte Salze mit Ca-Verbindungen in Feststoffe überführt werden, die für verschiedene Zwecke einsetzbar sind.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Aufbereitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und
10 Beseitigung der restlichen Metallsulfate, wobei die restlichen Metallsulfate, die ihnen anhaftende Säure und gegebenenfalls andere anfallende Salze mit CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und/oder CaCO_3 unter Bildung von Feststoffen, bestehend aus Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen,
15 umgesetzt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Nachteile der obengenannten Verfahren. Die Dünnsäure wird nach einem beliebigen oder durch eine vorteilhafte Kombination mehrerer Verfahren auf 50 bis 70 % H_2SO_4 , vorzugsweise 62 bis 67 % H_2SO_4 (in der feststofffreien Lösung) eingedampft. Durch Abkühlung auf 40 bis 70°C werden die Metallsulfate weitgehend auskristallisiert. Bei Al- und Mg-Gehalten über 0,3 Gew.-% wird eine mehrstufige Rührkaskade mit 10 bis 40 h Verweilzeit
20 für die Sulfatkristallisation bevorzugt. Anschließend werden die Metallsulfate durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Säure getrennt und die Säure in den
25

Prozeß zurück- oder einer anderen Verwendung zugeführt.
Die Sulfate, die noch 10 bis 45 % Haftfeuchte in Form
50-70 %iger Schwefelsäure enthalten, werden mit so viel
CaO, Ca(OH)₂ oder CaCO₃ umgesetzt, daß alle Sulfat-
5 gruppen in CaSO₄ · 2 H₂O überführt werden. Diese Um-
setzung kann in Rührgefäßen in wäßriger Suspension
erfolgen. Bevorzugt wird die Umsetzung in diskonti-
nuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischern,
wie Schaufelmischern. Dabei werden die von der Säure
10 abgetrennten Sulfate mit CaO, Ca(OH)₂ oder CaCO₃ und
so viel Wasser versetzt, daß die Reaktion zügig ab-
läuft. Die Reaktionswärme kann durch Wasserverdampfung
abgeführt werden. Es werden rieselfähige, nicht
staubende Reaktionsprodukte erhalten. Bei diesem be-
15 vorzugten Verfahren kann CaCO₃ nur insoweit eingesetzt
werden, wie es für die Neutralisation der freien
Schwefelsäure verbraucht wird. Vorzugsweise wird ge-
löschter Kalk (Ca(OH)₂) verwendet.

Gemäß dem oben angeführten Rechenbeispiel werden bei der
20 Entsorgung der gleichen Dünnsäure aus der Produktion von
50.000 t/a TiO₂ bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 60.000
t/a H₂SO₄ als wiederverwendbare Säure gewonnen und unter
Einsatz von 43.000 t/a Ca(OH)₂ nur 100.000 t/a Gips und
27.000 t/a Metallhydroxide erzeugt, wenn die von der
25 Schwefelsäure abgetrennten Salze 25 % ungebundene
Schwefelsäure als Haftfeuchte enthalten.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung be-
steht darin, daß die abgetrennten Salze durch mecha-

nische Nachentfeuchtung mit beispielsweise Bandpreß-
filtern von einem Teil der anhaftenden Säure befreit
werden. Wird die anhaftende Säure dabei beispiels-
weise von 25 auf 18 % H_2SO_4 reduziert, so erhöht
5 sich die Produktion wiederverwendbarer Säure in obigen
Beispiel auf 68.500 t/a H_2SO_4 , während sich der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -
Bedarf auf 37.000 t/a und der Zwangsanfall von Gips
auf 86.000 t/a verringert.

10 Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung be-
steht darin, daß nach der Abtrennung der Metallsul-
fate von der Schwefelsäure die anhaftende Schwefel-
säure mit Dünnsäure oder vorzugsweise Wasser weit-
gehend aus den Salzen verdrängt wird, ohne daß die
Säure durch Wasser verdünnt oder durch wiederaufge-
15 löste Salze verunreinigt wird. Wird gemäß dem oben-
genannten Beispiel 65 %ige Säure so weit durch Wasser
verdrängt, daß die Haftfeuchte im Durchschnitt noch
10 % H_2SO_4 enthält, so erhöht sich die Ausbeute an
wiederverwendbarer Säure auf 80.000 t/a H_2SO_4 . Für die
20 Umsetzung aller Sulfatgruppen zu Gips werden 22.000 t/a
 CaO benötigt; der Zwangsanfall beträgt 67.000 t/a Gips
und 27.000 t/a Metallhydroxide. Bei dieser Ausführung
kann die Umsetzung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder CaO erfolgen. CaO
wird wegen der größeren Reaktionswärme bevorzugt.

25 Eine bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin,
daß aus der Dünnsäure Grünsalz $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, gegebenen-
falls nach einer Voreindampfung auf 28-32 % H_2SO_4 , ent-
sprechend den Verwendungsmöglichkeiten abgetrennt wird,

wodurch sich der Kalkbedarf und der Anfall an Gips und Metallhydroxiden weiter verringert.

5 Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß ein Teil des Eisensulfats als $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unmittelbar nach der Eindampfung der Dünnsäure auf 40-70 % H_2SO_4 abgetrennt und in Dünnsäure gelöst wird oder daß ein Teil der nach Abkühlung auf 40-70°C von der 50 bis 70 %igen Säure abgetrennten Salze in der Dünnsäure gelöst wird, um zusätzliche
10 Mengen Grünsalz abzutrennen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführung der Erfindung besteht darin, daß die von den Salzen abgetrennte 50-70 %ige Säure weiter bis auf maximal 96 % H_2SO_4 eingedampft wird, daß die beim Abkühlen der eingedampften Säure kristallisierten Salze abgetrennt und
15 zusammen mit den aus der 50 bis 70 %igen Säure abgetrennten Salzen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO oder CaCO_3 umgesetzt werden.

Die bei der Umsetzung entstehenden Feststoffe haben
20 eine schmutzig-graue Farbe. Unter Einwirkung von Luftsauerstoff wird das Eisen(II)-hydroxid zu Eisen(III)-hydroxid oder -oxidhydrat oxidiert.

Das danach hellbraune Feststoffgemisch eignet sich als Rohstoff in der Zementindustrie oder Baustoff-
25 industrie sowie als Zuschlagstoff im Baugewebe. Ebenso

ist die Eignung zur Landverfüllung oder Deponierung wegen der geringen Wasserlöslichkeit der verschiedenen Inhaltsstoffe hervorragend.

- 5 Durch Kalzinieren bei 150-300°C kann aus dem Feststoffgemisch ein schnell abbindendes, hellbraunes Gips-Hydroxid-Gemisch erhalten werden. Durch Kalzinieren bei 950-1200°C erhält man ein Gemisch aus Estrichgips und braunen Metalloxiden.

- 10 Nachfolgend wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß dies eine Einschränkung der Erfindung darstellen soll.

Beispiel 1

28,6 t/h Dünnsäure aus einer TiO_2 -Produktion mit

28	% H_2SO_4	1,0	% TiOSO_4
7,6	% FeSO_4	0,25	% MnSO_4
5 2,1	% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,10	% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

wurden in einer zweistufigen Vakuumkühl- und Kristallisationsanlage auf 7°C abgekühlt. Aus der dabei gebildeten Suspension wurden 1,8 t/h Grünsalz ($1,6 \text{ t/h FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ mit $0,2 \text{ t/h MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$) durch Filtration abgetrennt.

10 26 t/h Filtrat + Waschwasser wurden mit 12,9 t/h 8 % H_2SO_4 enthaltender Dünnsäure aus der TiO_2 -Produktion gemischt und in eine Vorkonzentrierungsanlage eingespeist. Die in dieser Anlage im Kreislauf gepumpte Dünnsäure wurde in Röhrenwärmetauschern durch SO_3 -

15 Absorber-Kreislaufsäure von 70°C auf 90°C aufgeheizt und in einem Venturiwäscher mit nachgeschaltetem Waschturm mit Luft auf 70°C abgekühlt. Dabei wurde die Luft ($80.000 \text{ m}^3/\text{h}$) mit Wasserdampf beladen. Aus

20 der Dünnsäure wurden 10,7 t/h H_2O verdampft. Die auf 32 % H_2SO_4 eingedampfte Dünnsäure wurde mit 90°C in eine 3-stufige Vakuumzwangsumlaufverdampferanlage eingespeist, in der die Eindampfung auf 67 % H_2SO_4 (salzfrei) erfolgte.

Beispiel 2

25 Aus der nach Beispiel 1 erhaltenen Suspension wurden

5,1 t/h Filterkuchen (I) mit 3.100 kg/h MeSO_4 und 1.310 kg/h H_2SO_4 abgetrennt.

5 100 kg dieses Filterkuchens wurden mit 100 kg Wasser gemischt und in einem Rührbehälter mit einer Aufschlammung von 71 kg CaCO_3 in 100 kg Wasser versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde der Schlamm filtriert. Bei geringer Filterleistung wurde ein schmutzig-grauer Filterkuchen (II) mit 68 % Feststoff erhalten, der sich an der Luft langsam braun färbte.

10 Beispiel 3

20 kg Filterkuchen (I) aus Beispiel 2 wurden in einem Schaufelmischer mit 10,5 kg trockenem gelöschtem Kalk Ca(OH)_2 vermischt. Zu der krümeligen Mischung wurden 5 l Wasser zugesprüht. Die Mischung erhitzte sich so stark, daß Wasser verdampfte. Nach 10 min wurden 33 kg rieselfähigen, nicht staubenden schmutzig-grauen Feststoffs ausgetragen. An der Luft ausgebreitet wurde er während 6 h durch Oxidation des Fe(OH)_2 zu FeOOH oder Fe(OH)_3 hellbraun.

20 Beispiel 4

20 kg Filterkuchen (I) wurden im Mischer mit 6 l Wasser angemaischt und mit 5,3 kg CaCO_3 versetzt. Nachdem die CO_2 -Entwicklung aufgehört hatte, wurden 6,6 kg Ca(OH)_2 zugegeben. Das feuchte krümelige Reaktionsprodukt verhielt sich an der Luft wie dasjenige aus Beispiel 3.

Beispiel 5

5 Filterkuchen (I) aus Beispiel 2 wurde mit einem Preß-
bandfilter nachentfeuchtet. Der vom Filter abgenommene
Kuchen (II) enthielt 18,3 % H_2SO_4 , entsprechend 28 %
Haftfeuchte.

10 20 kg dieses Filterkuchens (II) wurden im Mischer mit
6 l Wasser zu einer Suspension angemaischt und mit 10,6 kg
 $Ca(OH)_2$ vermischt. Die Masse reagierte ebenfalls unter
Wasserdampfentwicklung. Nach 10 min wurden 35 kg Reak-
tionsprodukt ausgetragen, das an der Luft eine dunklere
braune Farbe annahm als bei Beispiel 3.

15 100 g des oxidierten Reaktionsproduktes wurden 2 h lang
mit 200 ml H_2O gerührt und anschließend filtriert.
Das farblose Filtrat enthielt weniger als 0,01 mg/l
Cr und V, je 0,02 mg/l Cu und Ni und 0,03 mg/l Fe.

Beispiel 6

20 Auf einem Vakuumbandfilter wurde ein Teilstrom der ent-
sprechend Beispiel 1 gewonnenen Suspension filtriert
und die Haftfeuchte (65 %ige H_2SO_4) weitgehend mit
Wasser aus dem Filterkuchen verdrängt. 20 kg des so
erhaltenen Filterkuchens (III) enthielten 13,3 kg Metall-
sulfate, 2,1 kg H_2SO_4 und 4,5 kg H_2O . Dieser Filter-
kuchen (III) wurde im Schaufelmischer mit 8 l Wasser
angemaischt und mit 6,7 kg gebrannten Kalkes (CaO) ver-
25 setzt.

Die Mischung reagierte mit starker Dampfentwicklung.
Es wurden 30 kg Reaktionsprodukt ausgetragen. Nach
der Oxidation durch Luftsauerstoff hatte der Fest-
stoff eine mittelbraune Farbe.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung metallsulfathaltiger Schwefelsäuren, sogenannter Dünnsäuren, durch Eindampfen, gegebenenfalls Ausschleusen eines Teils
5 der Metallsulfate, Abtrennen einer wiederverwendbaren Schwefelsäure und Beseitigung der restlichen Metallsulfate, dadurch gekennzeichnet, daß die restlichen Metallsulfate, die ihnen anhaftende Säure und gegebenenfalls andere anfallende Salze
10 mit CaO , Ca(OH)_2 und/oder CaCO_3 unter Bildung von Feststoffen, bestehend aus Gips und schwerlöslichen Metallverbindungen, umgesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Mischern unter dosierter Zugabe von Wasser und unter Bildung fester, riesel-
15 fähiger Reaktionsprodukte erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer wäßrigen Aufschlammung mit Ca(OH)_2 und/oder CaCO_3 erfolgt.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsulfate durch mechanische Nachentfeuchtung oder durch Verdrängung der Säure mit Wasser oder Dünnsäure von einem Teil der ihnen anhaftenden Säure be-
25 freit werden.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Metallsulfats nach einer Voreindampfung der Dünnsäure auf 28 bis 32 % H_2SO_4 als $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert und abgetrennt wird.
- 5
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der aus der 40- bis 70 %igen Schwefelsäure abgetrennten Sulfate vor der $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallisation in der Dünnsäure gelöst wird.
- 10
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der abgetrennten Schwefelsäure 50-70 % (feststofffrei) beträgt.
- 15
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der abgetrennten Schwefelsäure durch weitere Eindampfung weiter bis maximal 96 % erhöht wird und die nach Abkühlung der eingedampften Säure kristallisierten Metallsulfate abgetrennt werden.
- 20
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe bei 150 bis 300°C zur Verwendung als schnell abbindendes Gips-Hydroxid-Gemisch in der Zement- und Baustoffindustrie kalziniert werden.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe bei 950 bis 1200°C zur Verwendung in der Zement- und Baustoffindustrie oder zur Landverfüllung und Bodenverbesserung kalziniert werden.

5